

Docket No. 2002-501501-501501

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Atsushi SHIOTA, et al.

GAU: 1773

SERIAL NO: 09 770,289

EXAMINER:

FILED: January 29, 2001

FOR: PROCESS FOR PRODUCING SILICA-BASED FILM, SILICA-BASED FILM, INSULATING FILM, AND SEMICONDUCTOR DEVICE

REQUEST FOR PRIORITY

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS
WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number [US App No], filed [US App Dt], is claimed pursuant to the provisions of **35 U.S.C. §120**.
- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of **35 U.S.C. §119(e)**.
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of **35 U.S.C. §119**, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

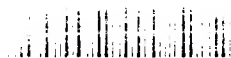
<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
JAPAN	2000-023559	February 1, 2000

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number .
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT IB 304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
(B) Application Serial No.(s)
 - ☐ are submitted herewith
 - ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

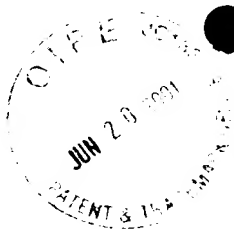
OBLON, SPIVAK, MCCLELLAND,
MAYBUD & NEUSCHAEFER, P.C.



22850

Registration No. 1147000

Attorney's Address



日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 2月 1日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-023559

出 願 人

Applicant (s):

ジェイエスアール株式会社

2001年 1月19日

COMMISSIONER
Patent Office

及 川 耕 造

【書類名】 特許願

【整理番号】 8614

【あて先】 特許庁長官殿

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号ジェイエスアール
株式会社内

 【氏名】 塩田 淳

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号ジェイエスアール
株式会社内

 【氏名】 住谷 孝治

【特許出願人】

 【識別番号】 000004178

 【氏名又は名称】 ジェイエスアール株式会社

 【代表者】 松本 栄一

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 013066

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

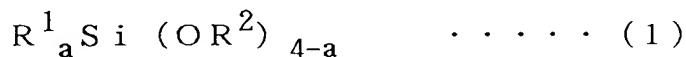
【書類名】 明細書

【発明の名称】 シリカ系膜の製造方法、シリカ系膜、絶縁膜および半導体装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 シロキサン化合物を含む膜に電子線を照射することを特徴とするシリカ系膜の製造方法。

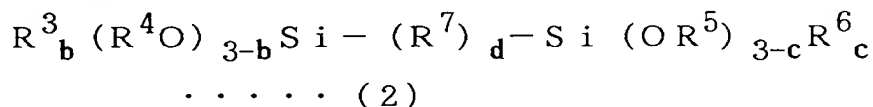
【請求項 2】 シロキサン化合物が下記一般式 (1) で表される化合物



(R^1 は 1 価の有機基または水素原子を示し、 R^2 は 1 価の有機基を示し、 a は 0 ~ 2 の整数を表す。)

および

下記一般式 (2) で表される化合物



(R^3 , R^4 , R^5 および R^6 は、同一でも異なってもよく、それぞれ 1 価の有機基を示し、 b および c は、同一でも異なってもよく、0 ~ 2 の数を示し、 R^7 は酸素原子または $-(CH_2)_n-$ で表される基を示し、 n は 1 ~ 6 を、 d は 0 または 1 を示す。)

からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の化合物の加水分解物および縮合物もしくはいずれか一方であることを特徴とする請求項 1 記載の製造方法。

【請求項 3】 膜中にさらに触媒を含むことを特徴とする請求項 1 記載の製造方法。

【請求項 4】 シロキサン化合物を含む膜の厚さが 0.05 ~ 3 μm であることを特徴とする請求項 1 記載の製造方法。

【請求項 5】 電子線照射をエネルギー 0.1 ~ 20 keV、照射量 1 ~ 1000 $\mu C/cm^2$ で行うことを特徴とする請求項 1 記載の製造方法。

【請求項 7】 電子線照射を酸素濃度 10,000ppm 以下の雰囲気下で行うことを特徴とする請求項 1 記載の製造方法。

【請求項 8】 電子線照射を不活性ガス雰囲気下で行うことを特徴とする請求項 1 記載の製造方法。

【請求項 9】 電子線照射を 1 0 0 0 m T o r r 以下で行うことを特徴とする請求項 1 記載の製造方法。

【請求項 1 0】 シロキサン化合物を含む膜を 3 0 0 ℃ ～ 5 0 0 ℃ で熱硬化した後、電子線照射することを特徴とする請求項 1 記載の製造方法。

【請求項 1 1】 請求項 1 ～ 9 に記載の製造方法により得られるシリカ系膜。

【請求項 1 2】 炭素含量が 5 . 0 モル % 以上 1 7 . 0 モル % 以下であることを特徴とする請求項 1 0 記載のシリカ系膜。

【請求項 1 3】 膜内に Si-C-Si (シリコンカーバイド) 結合を有することを特徴とする請求項 1 0 記載のシリカ系膜

【請求項 1 4】 請求項 1 0 ～ 1 2 記載のシリカ系膜からなる絶縁膜。

【請求項 1 5】 請求項 1 3 記載の絶縁膜を有してなる半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、膜の製造方法し、さらに詳しくは、半導体素子などにおける層間絶縁として、適当な均一な厚さを有する塗膜が形成可能で保存安定性に優れ、しかも塗膜の誘電率、機械的強度および耐吸湿性などに優れた膜に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

従来、半導体素子などにおける層間絶縁膜として、CVD法などの真空プロセスで以て形成されたシリカ (SiO₂) 膜が多用されている。そして、近年、より均一な層間絶縁膜を形成することを目的として、SOG (Spin on G

膜) による層間絶縁膜の形成が盛んに行われている。従来の層間絶縁膜は、有機SOGと呼ばれるポリオルガノシロキサンを主成分とする低誘電率の層間絶縁膜が開発されている

しかしながら、半導体素子などのさらなる高集積化や多層化に伴い、より優れた導体間の電気絶縁性が要求されており、したがって、保存安定性が良好でより低誘電率でリーク電流特性に優れる層間絶縁膜が求められるようになっている。

【0003】

そこで、特開平6-181201号公報には、層間絶縁膜として、より低誘電率の絶縁膜が開示されている。この絶縁膜は、吸水性が低く、耐クラック性に優れた半導体装置の絶縁膜を提供することを目的としており、その構成は、チタン、ジルコニウム、ニオブおよびタンタルから選ばれる少なくとも1種の元素を含む有機金属化合物と、分子内にアルコキシ基を少なくとも1個有する有機ケイ素化合物とを縮重合させてなる、数平均分子量が500以上のオリゴマーを主成分とするものである。

【0004】

また、SOGを電子線にて硬化する方法として、特開平10-237307号公報に、PCT国際公開9700535公報にシロキサン樹脂を主成分とする樹脂に電子線を照射する技術が示されている。これらの方法はシロキサン樹脂を電子線照射によりシリカ(SiO_2)へ転化する事を目的としており、得られた絶縁膜は誘電率は通常3.5~4.2を示し高周波数で動作する半導体装置へ応用するには依然不十分であった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記問題点を解決するための膜の製造方法に関し、さらに詳しくは、半導体素子などにおける層間絶縁膜として、誘電率および機械的強度のバランスに優れた絶縁膜の製造方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明は、(A)シロキサン樹脂と、(B)有機ケイ素化合物とを縮重合させてなる、数平均分子量が500以上のオリゴマーを主成分とする膜の製造方法に関し、さらに詳しくは、(C)電子線を照射することを特徴とするシリカ系膜の製造方法、該製造方法により得られた膜および絶縁膜を提供するものである。

線を照射することを特徴とするシリカ系膜の製造方法、該製造方法により得られた膜および絶縁膜を提供するものである。

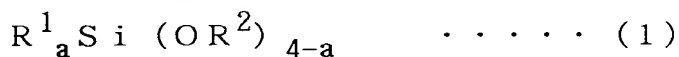
【発明の実施の形態】

【0007】

本発明ではまず、シロキサン化合物含む膜（以下、「塗膜」という）を基板上に形成する。

塗膜を形成するにはシロキサン化合物を有機溶媒に溶解してなる塗布組成物（以下、「塗布組成物」という）を基板に塗布し、有機溶媒を除去する。

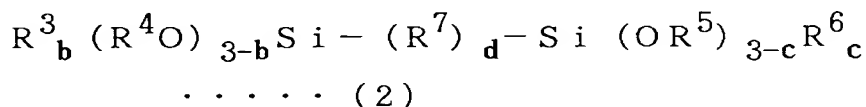
本発明において、（A）成分としては、下記一般式（1）で表される化合物（以下、「化合物（1）」という）



（ R^1 は水素原子または1価の有機基を示し、 R^2 は1価の有機基を示し、 a は0～2の整数を表す。）

および

下記一般式（2）で表される化合物（以下、「化合物（2）」という）



（ R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は、同一でも異なってもよく、それぞれ1価の有機基を示し、 b および c は、同一でも異なってもよく、0～2の数値を示し、 R^7 は酸素原子または $-(CH_2)_n-$ で表される基を示し、 n は1～6を、 d は0または1を示す。）

からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物の加水分解物および縮合物もしくはいずれか一方である。

【0008】

上記一般式（1）において、 R^1 および R^2 の1価の有機基としては、アルキル基、アリール基、アリル基、グリシジル基などを挙げることができる。また、一般式（1）において、 R^1 は1価の有機基、特にアルキル基またはフェニル基で

とが挙げられ、好ましくは炭素数1～5であり、これらのアルキル基は鎖状でも、分岐していてもよく、さらに水素原子がフッ素原子などに置換されていてもよ

い。

一般式(1)において、アリール基としては、フェニル基、ナフチル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、クロロフェニル基、ブromoフェニル基、フルオロフェニル基などを挙げることができる。

【0009】

一般式(1)で表される化合物の具体例としては、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリ-*n*-プロポキシシラン、トリ-*i*s o-プロポキシシラン、トリ-*n*-ブトキシシラン、トリ-*sec*-ブトキシシラン、トリ-*tert*-ブトキシシラン、トリフェノキシシラン、フルオロトリメトキシシラン、フルオロトリエトキシシラン、フルオロトリ-*n* プロポキシシラン、フルオロトリ-*i*s o-プロポキシシラン、フルオロトリ-*n*-ブトキシシラン、フルオロトリ-*sec*-ブトキシシラン、フルオロトリ-*tert*-ブトキシシラン、フルオロトリフェノキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-*n*-プロポキシシラン、テトラ-*i*s o-プロポキシシラン、テトラ-*n*-ブトキシシラン、テトラ-*sec*-ブトキシシラン、テトラ-*tert*-ブトキシシラン、テトラフェノキシシランなど；

メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリ-*n*-プロポキシシラン、メチルトリ-*i*s o-プロポキシシラン、メチルトリ-*n*-ブトキシシラン、メチルトリ-*sec*-ブトキシシラン、メチルトリ-*tert*-ブトキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリ-*n*-プロポキシシラン、エチルトリ-*i*s o-プロポキシシラン、エチルトリ-*n*-ブトキシシラン、エチルトリ-*sec*-ブトキシシラン、エチルトリ-*tert*-ブトキシシラン、エチルトリフェノキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリ-*n*-プロポキシシラン、ビニルトリ-*i*s o-プロポキシシラン、ビニルト

トキシシラン、*n*-プロピルトリエトキシシラン、*n*-プロピルトリ-*n*-プロポキシシラン、*n*-プロピルトリ-*i*s o-プロポキシシラン、*n*-プロピルト

リー n-ブトキシシラン、n-プロピルトリー sec-ブトキシシラン、n-プロ
 ピルトリー tert-ブトキシシラン、n-プロピルトリフェノキシシラン、
 i-プロピルトリメトキシシラン、i-プロピルトリエトキシシラン、i-プロ
 ピルトリー n-プロポキシシラン、i-プロピルトリー iso-プロポキシシラ
 ン、i-プロピルトリー n-ブトキシシラン、i-プロピルトリー sec-ブト
 キシシラン、i-プロピルトリー tert-ブトキシシラン、i-プロピルトリ
 フェノキシシラン、n-ブチルトリメトキシシラン、n-ブチルトリエトキシシ
 ラン、n-ブチルトリー n-プロポキシシラン、n-ブチルトリー iso-プロ
 ポキシシラン、n-ブチルトリー n-ブトキシシラン、n-ブチルトリー sec
 -ブトキシシラン、n-ブチルトリー tert-ブトキシシラン、n-ブチルト
 リフェノキシシラン、sec-ブチルトリメトキシシラン、sec-ブチル-
 ートリエトキシシラン、sec-ブチル-ートリー n-プロポキシシラン、sec
 -ブチル-ートリー iso-プロポキシシラン、sec-ブチル-ートリー n-ブト
 キシシラン、sec-ブチル-ートリー sec-ブトキシシラン、sec-ブチル
 -ートリー tert-ブトキシシラン、sec-ブチル-ートリフェノキシシラン、
 t-ブチルトリメトキシシラン、t-ブチルトリエトキシシラン、t-ブチルト
 リー n-プロポキシシラン、t-ブチルトリー iso-プロポキシシラン、t-
 ブチルトリー n-ブトキシシラン、t-ブチルトリー sec-ブトキシシラン、
 t-ブチルトリー tert-ブトキシシラン、t-ブチルトリフェノキシシラン
 、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリー
 n-プロポキシシラン、フェニルトリー iso-プロポキシシラン、フェニルト
 リー n-ブトキシシラン、フェニルトリー sec-ブトキシシラン、フェニルト
 リー tert-ブトキシシラン、フェニルトリフェノキシシラン、ビニルトリメ
 トキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシ
 ラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリ

ど；

ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチル-ジ- n-ブ

ロボキシシラン、ジメチルジーi s oープロボキシシラン、ジメチルジーn
 ーブトキシシラン、ジメチルジーs e cーブトキシシラン、ジメチルジーt
 e r tーブトキシシラン、ジメチルジフェノキシシラン、ジエチルジメトキシシ
 ラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジーnープロボキシシラン、ジエ
 チルジーi s oープロボキシシラン、ジエチルジーnーブトキシシラン、ジ
 エチルジーs e cーブトキシシラン、ジエチルジーt e r tーブトキシシラ
 ン、ジエチルジフェノキシシラン、ジーnープロピルジメトキシシラン、ジーn
 ープロピルジエトキシシラン、ジーnープロピルジーnープロボキシシラン、
 ゴーnープロピルジーi s oープロボキシシラン、ジーnープロピルジーn
 ーブトキシシラン、ジーnープロピルジーs e cーブトキシシラン、ジ nー
 プロピルジーt e r tーブトキシシラン、ジーnープロピルジーフェノキシ
 シラン、ジーi s oープロピルジメトキシシラン、ジーi s oープロピルジエト
 キシシラン、ジーi s oープロピルジーnープロボキシシラン、ジーi s oー
 プロピルジーi s oープロボキシシラン、ジーi s oープロピルジーnーブ
 トキシシラン、ジーi s oープロピルジーs e cーブトキシシラン、ジーi s
 oープロピルジーt e r tーブトキシシラン、ジーi s oープロピルジーフ
 ェノキシシラン、ジーnーブチルジメトキシシラン、ジーnーブチルジエトキシ
 シラン、ジーnーブチルジーnープロボキシシラン、ジーnーブチルジーi
 s oープロボキシシラン、ジーnーブチルジーnーブトキシシラン、ジーnー
 ブチルジーs e cーブトキシシラン、ジーnーブチルジーt e r tーブトキシ
 シシラン、ジーnーブチルジーフェノキシシラン、ジーs e cーブチルジメト
 キシシラン、ジーs e cーブチルジエトキシシラン、ジーs e cーブチルジー
 nープロボキシシラン、ジーs e cーブチルジーi s oープロボキシシラン、
 ゴーs e cーブチルジーnーブトキシシラン、ジーs e cーブチルジーs e
 cーブトキシシラン、ジーs e cーブチルジーt e r tーブトキシシラン、ジ

ープロボキシシラン、ジーt e r tーブチルジーi s oープロボキシシラン、
 ゴーt e r tーブチルジーnーブトキシシラン、ジーt e r tーブチルジー

sec-ブトキシシラン、ジ-tert-ブチル-ジ-tert-ブトキシシラン、ジ-tert-ブチル-ジフェノキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニル-ジ-エトキシシラン、ジフェニル-ジ-n-プロポキシシラン、ジフェニル-ジ-i-so-プロポキシシラン、ジフェニル-ジ-n-ブトキシシラン、ジフェニル-ジ-sec-ブトキシシラン、ジフェニル-ジ-tert-ブトキシシラン、ジフェニルジフェノキシシラン、ジビニルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -トリフロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -トリフロロプロピルトリエトキシシランなど；

を挙げることができる。

上記化合物(1)のうちテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-n-プロポキシシラン、テトラ-i-so-プロポキシシラン、テトラフェノキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリー-n-プロポキシシラン、メチルトリー-i-so-プロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、トリメチルモノメトキシシラン、トリメチルモノエトキシシラン、トリエチルモノメトキシシラン、トリエチルモノエトキシシラン、トリフェニルモノメトキシシラン、トリフェニルモノエトキシシランである。

【0010】

上記一般式(2)において、1価の有機基としては、先の一般式(1)と同様な有機基を挙げることができる。

一般式(2)のうち、 R^7 が酸素原子の化合物としては、ヘキサメトキシジシロキサン、ヘキサエトキシジシロキサン、ヘキサフェノキシジシロキサン、1、

1, 1, 3, 3-ペンタメトキシ-3-メチルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタエトキシ-3-メチルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタメトキシ-3-フェニルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタエトキシ-3-フェニルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメトキシ-1, 3-ジメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラエトキシ-1, 3-ジメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメトキシ-1, 3-ジフェニルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラエトキシ-1, 3-ジフェニルジシロキサン、1, 1, 3-トリメトキシ-1, 3, 3-トリメチルジシロキサン、1, 1, 3-トリエトキシ-1, 3, 3-トリメチルジシロキサン、1, 1, 3-トリメトキシ-1, 3, 3-トリフェニルジシロキサン、1, 1, 3-トリエトキシ-1, 3, 3-トリフェニルジシロキサン、1, 3-ジメトキシ-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ジエトキシ-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ジメトキシ-1, 1, 3, 3-テトラフェニルジシロキサン、1, 3-ジエトキシ-1, 1, 3, 3-テトラフェニルジシロキサンなどを挙げる事ができる。これらのうち、ヘキサメトキシジシロキサン、ヘキサエトキシジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメトキシ-1, 3-ジメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラエトキシ-1, 3-ジメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメトキシ-1, 3-ジフェニルジシロキサン、1, 3-ジメトキシ-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ジエトキシ-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ジメトキシ-1, 1, 3, 3-テトラフェニルジシロキサン、1, 3-ジエトキシ-1, 1, 3, 3-テトラフェニルジシロキサンなどを、好ましい例として挙げる事ができる。

一般式(2)においてdが0の化合物としては、ヘキサメトキシジシラン、ヘキサエトキシジシラン、ヘキサフェニキシジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタメトキシ-2-メチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタエトキシ-2-

2-テトラメトキシ-1, 2-ジメチルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラエトキシ-1, 2-ジメチルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラメトキシ-1, 2-

ジフェニルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラエトキシ-1, 2-ジフェニルジシラン、1, 1, 2-トリメトキシ-1, 2, 2-トリメチルジシラン、1, 1, 2-トリエトキシ-1, 2, 2-トリメチルジシラン、1, 1, 2-トリメトキシ-1, 2, 2-トリフェニルジシラン、1, 1, 2-トリエトキシ-1, 2, 2-トリフェニルジシラン、1, 2-ジメトキシ-1, 1, 2, 2-テトラメチルジシラン、1, 2-ジエトキシ-1, 1, 2, 2-テトラメチルジシラン、1, 2-ジメトキシ-1, 1, 2, 2-テトラフェニルジシラン、1, 2-ジエトキシ-1, 1, 2, 2-テトラフェニルジシランなどを、

一般式(2)において R^7 が $-(CH_2)_n-$ で表される基の化合物としては、ビス(ヘキサメトキシシリル)メタン、ビス(ヘキサエトキシシリル)メタン、ビス(ヘキサフェノキシシリル)メタン、ビス(ジメトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジエトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジメトキシフェニルシリル)メタン、ビス(ジエトキシフェニルシリル)メタン、ビス(メトキシジメチルシリル)メタン、ビス(エトキシジメチルシリル)メタン、ビス(メトキシジフェニルシリル)メタン、ビス(エトキシジフェニルシリル)メタン、ビス(ヘキサメトキシシリル)エタン、ビス(ヘキサエトキシシリル)エタン、ビス(ヘキサフェノキシシリル)エタン、ビス(ジメトキシメチルシリル)エタン、ビス(ジエトキシメチルシリル)エタン、ビス(ジメトキシフェニルシリル)エタン、ビス(ジエトキシフェニルシリル)エタン、ビス(メトキシジメチルシリル)エタン、ビス(エトキシジメチルシリル)エタン、ビス(メトキシジフェニルシリル)エタン、ビス(エトキシジフェニルシリル)エタン、1, 3-ビス(ヘキサメトキシシリル)プロパン、1, 3-ビス(ヘキサエトキシシリル)プロパン、1, 3-ビス(ヘキサフェノキシシリル)プロパン、1, 3-ビス(ジメトキシメチルシリル)プロパン、1, 3-ビス(ジエトキシメチルシリル)プロパン、1, 3-ビス(ジメトキシフェニルシリル)プロパン、1, 3-ビス(ジエトキ

シジフェニルシリル)プロパン、1, 3-ビス(エトキシジフェニルシリル)プロパンなどを挙げることができる。これらのうち、ヘキサメトキシジシラン、ヘ

キサエトキシジシラン、ヘキサフェニキシジシラン、1, 1, 2, 2-テトラメトキシ-1, 2-ジメチルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラエトキシ-1, 2-ジメチルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラメトキシ-1, 2-ジフェニルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラエトキシ-1, 2-ジフェニルジシラン、1, 2-ジメトキシ-1, 1, 2, 2-テトラメチルジシラン、1, 2-ジエトキシ-1, 1, 2, 2-テトラメチルジシラン、1, 2-ジメトキシ-1, 1, 2, 2-テトラフェニルジシラン、1, 2-ジエトキシ-1, 1, 2, 2-テトラフェニルジシラン、ビス(ヘキサメトキシシリル)メタン、ビス(ヘキサエトキシシリル)メタン、ビス(ジメトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジエトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジメトキシフェニルシリル)メタン、ビス(ジエトキシフェニルシリル)メタン、ビス(メトキシジメチルシリル)メタン、ビス(エトキシジメチルシリル)メタン、ビス(メトキシジフェニルシリル)メタン、ビス(エトキシジフェニルシリル)メタンを、好ましい例として挙げる事ができる。

本発明において、化合物(1)および化合物(2)は2種以上用いることもできる。

【0011】

化合物(1)および化合物(2)で表される化合物は加水分解、部分縮合させる際に、一般式(1)および(2)において R^2O- 、 R^4O- および R^5O- で表される基1モル当たり、0.3~5.0モルの水を用いることが好ましく、0.5~2.0モルの水を加えることが特に好ましい。

添加する水の量が0.3~5.0モルの範囲内の値であれば、塗膜の均一性が低下するおそれがなく、また、膜形成用組成物の保存安定性が低下するおそれも少ないためである。

上記シロキサン化合物が縮合物である場合には、ポリスチレン換算重量平均分子量

OR^4 および $-OR^5$ で表される基が100%加水加水分解してOH基となり、完全に縮合したものを示す。

【0012】

本発明では、通常上記シロキサン化合物を有機溶媒に溶解して塗布組成物とする。

本発明で使用する有機溶媒としては、本発明に使用する有機溶剤としては、例えばn-ペンタン、i-ペンタン、n-ヘキサン、i-ヘキサン、n-ヘプタン、i-ヘプタン、2, 2, 4-トリメチルペンタン、n-オクタン、i-オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂肪族炭化水素系溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、トリメチルベンゼン、メチルエチルベンゼン、n-プロピルベンゼン、i-プロピルベンゼン、ジエチルベンゼン、i-ブチルベンゼン、トリエチルベンゼン、ジ-*i*-プロピルベンゼン、n-アミルナフタレン、トリメチルベンゼン等の芳香族炭化水素系溶媒；メタノール、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、n-ブタノール、i-ブタノール、*sec*-ブタノール、*t*-ブタノール、n-ペンタノール、i-ペンタノール、2-メチルブタノール、*sec*-ペンタノール、*t*-ペンタノール、3-メトキシブタノール、n-ヘキサノール、2-メチルペンタノール、*sec*-ヘキサノール、2-エチルブタノール、*sec*-ヘプタノール、ヘプタノール-3、n-オクタノール、2-エチルヘキサノール、*sec*-オクタノール、n-ノニルアルコール、2, 6-ジメチルヘプタノール-4、n-デカノール、*sec*-ウンデシルアルコール、トリメチルノニルアルコール、*sec*-テトラデシルアルコール、*sec*-ヘプタデシルアルコール、フェノール、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノール、ベンジルアルコール、フェニルメチルカルビノール、ジアセトンアルコール、クレゾール等のモノアルコール系溶媒；エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、ペンタンジオール-2, 4, 2-メチルペンタンジオール-2, 4, ヘキサジオール-2, 5, ヘプタンジオ

、グリセリン等の多価アルコール系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチル-n-プロピルケトン、メチル-n-ブチルケトン、ジエチルケトン、メチル

-i-ブチルケトン、メチル-n-ペンチルケトン、エチル-n-ブチルケトン、
 メチル-n-ヘキシルケトン、ジ-i-ブチルケトン、トリメチルノナノン、
 シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、2,4-ペンタンジオン、アセト
 ニルアセトン、ジアセトンアルコール、アセトフェノン、フェンチオン等のケト
 ン系溶媒；エチルエーテル、i-プロピルエーテル、n-ブチルエーテル、n-
 ヘキシルエーテル、2-エチルヘキシルエーテル、エチレンオキシド、1,2-
 プロピレンオキシド、ジオキソラン、4-メチルジオキソラン、ジオキサン、ジ
 メチルジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコ
 ールモノエチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコ
 ールモノ-n-ブチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ヘキシルエーテ
 ル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノ-2-
 エチルブチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリ
 コールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチ
 レングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエー
 テル、ジエチレングリコールジ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモ
 ノ-n-ヘキシルエーテル、エトキシトリグリコール、テトラエチレングリコー
 ルジ-n-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピ
 レングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテ
 ル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメ
 チルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレング
 リコールモノメチルエーテル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフ
 ラン等のエーテル系溶媒；ジエチルカーボネート、酢酸メチル、酢酸エチル、 γ -
 ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、酢酸n-プロピル、酢酸i-プロピル、
 酢酸n-ブチル、酢酸i-ブチル、酢酸sec-ブチル、酢酸n-ペンチル、
 酢酸sec-ペンチル、酢酸3-メトキシブチル、酢酸メチルペンチル、酢酸2-
 エチルブチル、酢酸2-エチルヘキシル、酢酸ベンジル、酢酸シクロヘキシル

エチル、酢酸エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸エチレングリコ
 ールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジエ

チレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノプロピルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノブチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジ酢酸グリコール、酢酸メトキシトリグリコール、プロピオン酸エチル、プロピオン酸*n*-ブチル、プロピオン酸*i*-アミル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸ジ-*n*-ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸*n*-ブチル、乳酸*n*-アミル、マロン酸ジエチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル等のエステル系溶媒；*N*-メチルホルムアミド、*N*，*N*-ジメチルホルムアミド、*N*，*N*-ジエチルホルムアミド、アセトアミド、*N*-メチルアセトアミド、*N*，*N*-ジメチルアセトアミド、*N*-メチルプロピオンアミド、*N*-メチルピロリドン等の含窒素系溶媒；硫化ジメチル、硫化ジエチル、チオフェン、テトラヒドロチオフェン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、1，3-プロパンスルトン等の含硫黄系溶媒等を挙げることができる。これらは1種あるいは2種以上を混合して使用することができる。

【0013】

本発明においては、沸点が250℃未満の有機溶媒を使用することが特に好ましく、具体的にはメタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール、エチレングリコール、グリセリン等の多価アルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル等のグリコールエーテル溶媒、エチレングリコールモノメチルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、エチレングリコールジアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート等のグリコールアセテート

等

、溶媒、

ン、メチルイソブチルケトン、アセチルアセトン、メチルアミルケトン等のケトン系溶媒、乳酸エチル、メトキシメチルプロピオネート、エトキシエチルプロピ

オネート等のカルボン酸エステル系溶媒等の1種単独または2種以上の組み合わせを挙げることができる。

【0014】

本発明において有機溶媒の使用量は、シロキサン化合物（完全加水分解縮合物換算）の0.3～25倍量（重量）の範囲である。

【0015】

本発明においては、塗布組成物は上記シロキサン化合物成分以外に触媒を含有することもある。

触媒としては、有機酸、無機酸、有機塩、無機塩、金属キレートなどを挙げることができる。

有機酸としては、例えば酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、シュウ酸、マレイン酸、メチルマロン酸、アジピン酸、セバシン酸、没食子酸、酪酸、メリット酸、アラキドン酸、ミキミ酸、2-エチルヘキサン酸、オレイン酸、ステアリン酸、リノール酸、リノレイン酸、サリチル酸、安息香酸、p-アミノ安息香酸、p-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、ギ酸、マロン酸、スルホン酸、フタル酸、フマル酸、クエン酸、酒石酸等を挙げることができる。

無機酸としては、例えば塩酸、硝酸、硫酸、フッ酸、リン酸等を挙げることができる。

アルカリ触媒としては、無機塩基のほか、有機塩基などが挙げられる。

ここで、無機塩基としては、例えば、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化バリウム、水酸化カルシウムなどを挙げることができる。

また、有機塩基としては、例えば、メタノールアミン、エタノールアミン、プロパノールアミン、ブタノールアミン、N-メチルメタノールアミン、N-エチ

ルエタノールアミン、N-ブチルエタノールアミン、N-メチルプロパノールアミン、N-エチルプロパノールアミン、N-プロピルプロパノールアミン、N-

ブチルプロパノールアミン、N-メチルブタノールアミン、N-エチルブタノールアミン、N-プロピルブタノールアミン、N-ブチルブタノールアミン、N、N-ジメチルメタノールアミン、N、N-ジエチルメタノールアミン、N、N-ジプロピルメタノールアミン、N、N-ジブチルメタノールアミン、N、N-ジメチルエタノールアミン、N、N-ジエチルエタノールアミン、N、N-ジプロピルエタノールアミン、N、N-ジブチルエタノールアミン、N、N-ジメチルプロパノールアミン、N、N-ジエチルプロパノールアミン、N、N-ジプロピルプロパノールアミン、N、N-ジブチルプロパノールアミン、N、N-ジメチルブタノールアミン、N、N-ジエチルブタノールアミン、N、N-ジプロピルブタノールアミン、N、N-ジブチルブタノールアミン、N-メチルジメタノールアミン、N-エチルジメタノールアミン、N-プロピルジメタノールアミン、N-ブチルジメタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N-プロピルジエタノールアミン、N-ブチルジエタノールアミン、N-メチルジプロパノールアミン、N-エチルジプロパノールアミン、N-プロピルジプロパノールアミン、N-ブチルジプロパノールアミン、N-メチルジブタノールアミン、N-エチルジブタノールアミン、N-プロピルジブタノールアミン、N-ブチルジブタノールアミン、N-(アミノメチル)メタノールアミン、N-(アミノメチル)エタノールアミン、N-(アミノメチル)プロパノールアミン、N-(アミノメチル)ブタノールアミン、N-(アミノエチル)メタノールアミン、N-(アミノエチル)エタノールアミン、N-(アミノエチル)プロパノールアミン、N-(アミノエチル)ブタノールアミン、N-(アミノプロピル)メタノールアミン、N-(アミノプロピル)エタノールアミン、N-(アミノプロピル)プロパノールアミン、N-(アミノプロピル)ブタノールアミン、N-(アミノブチル)メタノールアミン、N-(アミノブチル)エタノールアミン、N-(アミノブチル)プロパノールアミン、N-(アミノブチル

ルアミン、エトキシプロピルアミン、エトキシブチルアミン、プロポキシメチルアミン、プロポキシエチルアミン、プロポキシプロピルアミン、プロポキシブチ

ルアミン、ブトキシメチルアミン、ブトキシエチルアミン、ブトキシプロピルアミン、ブトキシブチルアミン、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、N，N－ジメチルアミン、N，N－ジエチルアミン、N，N－ジプロピルアミン、N，N－ジブチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、テトラメチルアンモニウムハイドロキサイド、テトラエチルアンモニウムハイドロキサイド、テトラプロピルアンモニウムハイドロキサイド、テトラブチルアンモニウムハイドロキサイド、テトラメチルエチレンジアミン、テトラエチルエチレンジアミン、テトラプロピルエチレンジアミン、テトラブチルエチレンジアミン、メチルアミノメチルアミン、メチルアミノエチルアミン、メチルアミノプロピルアミン、メチルアミノブチルアミン、エチルアミノメチルアミン、エチルアミノエチルアミン、エチルアミノプロピルアミン、エチルアミノブチルアミン、プロピルアミノメチルアミン、プロピルアミノエチルアミン、プロピルアミノプロピルアミン、プロピルアミノブチルアミン、ブチルアミノメチルアミン、ブチルアミノエチルアミン、ブチルアミノプロピルアミン、ブチルアミノブチルアミン、ピリジン、ピロール、ピペラジン、ピロリジン、ピペリジン、ピコリン、モルホリン、メチルモルホリン、ジアザビシクロオクラン、ジアザビシクロノナン、ジアザビシクロウンデセンなどを挙げることができる。

これらのアルカリ触媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

また、本発明の組成物には金属キレート化合物を使用することもできる。

金属キレート化合物としては、例えばトリエトキシ・モノ（アセチルアセトナート）チタン、トリーn－プロポキシ・モノ（アセチルアセトナート）チタン、トリーi－プロポキシ・モノ（アセチルアセトナート）チタン、トリーn－ブトキシ・モノ（アセチルアセトナート）チタン、トリーsec－ブトキシ・モノ（アセチルアセトナート）チタン、トリーt－ブトキシ・モノ（アセチルアセトナート）チタン、

ジ－n－ブトキシ・ビス（アセチルアセトナート）チタン、ジ－sec－ブトキシ・ビス（アセチルアセトナート）チタン、ジ

-t-ブトキシ・ビス（アセチルアセトナート）チタン、モノエトキシ・トリス（アセチルアセトナート）チタン、モノ-n-プロポキシ・トリス（アセチルアセトナート）チタン、モノ-i-プロポキシ・トリス（アセチルアセトナート）チタン、モノ-n-ブトキシ・トリス（アセチルアセトナート）チタン、モノ-sec-ブトキシ・トリス（アセチルアセトナート）チタン、モノ-t-ブトキシ・トリス（アセチルアセトナート）チタン、テトラキス（アセチルアセトナート）チタン、

トリエトキシ・モノ（エチルアセトアセテート）チタン、トリ-n-プロポキシ・モノ（エチルアセトアセテート）チタン、トリ-i-プロポキシ・モノ（エチルアセトアセテート）チタン、トリ-n-ブトキシ・モノ（エチルアセトアセテート）チタン、トリ-sec-ブトキシ・モノ（エチルアセトアセテート）チタン、トリ-t-ブトキシ・モノ（エチルアセトアセテート）チタン、ジエトキシ・ビス（エチルアセトアセテート）チタン、ジ-n-プロポキシ・ビス（エチルアセトアセテート）チタン、ジ-i-プロポキシ・ビス（エチルアセトアセテート）チタン、ジ-n-ブトキシ・ビス（エチルアセトアセテート）チタン、ジ-sec-ブトキシ・ビス（エチルアセトアセテート）チタン、ジ-t-ブトキシ・ビス（エチルアセトアセテート）チタン、モノエトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）チタン、モノ-n-プロポキシ・トリス（エチルアセトアセテート）チタン、モノ-i-プロポキシ・トリス（エチルアセトアセテート）チタン、モノ-n-ブトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）チタン、モノ-sec-ブトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）チタン、モノ-t-ブトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）チタン、テトラキス（エチルアセトアセテート）チタン、モノ（アセチルアセトナート）トリス（エチルアセトアセテート）チタン、ビス（アセチルアセトナート）ビス（エチルアセトアセテート）チタン、トリス（アセチルアセトナート）モノ（エチルアセトアセテート）チタン、

キシ・モノ（アセチルアセトナート）ジルコニウム、トリ-i-プロポキシ・モノ（アセチルアセトナート）ジルコニウム、トリ-n-ブトキシ・モノ（アセチルアセトナート）ジルコニウム、トリ-sec-ブトキシ・モノ（アセチルアセトナート）ジルコニウム、トリ-t-ブトキシ・モノ（アセチルアセトナート）ジルコニウム、

ルアセトナート) ジルコニウム、トリ-sec-ブトキシ・モノ (アセチルアセトナート) ジルコニウム、トリ-t-ブトキシ・モノ (アセチルアセトナート) ジルコニウム、ジエトキシ・ビス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、ジ-n-プロポキシ・ビス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、ジ-i-プロポキシ・ビス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、ジ-n-ブトキシ・ビス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、ジ-sec-ブトキシ・ビス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、ジ-t-ブトキシ・ビス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、モノエトキシ・トリス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、モノ-n-プロポキシ・トリス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、モノ-i-プロポキシ・トリス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、モノ-n-ブトキシ・トリス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、モノ-sec-ブトキシ・トリス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、モノ-t-ブトキシ・トリス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、テトラキス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、

トリエトキシ・モノ (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、トリ-n-プロポキシ・モノ (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、トリ-i-プロポキシ・モノ (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、トリ-n-ブトキシ・モノ (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、トリ-sec-ブトキシ・モノ (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、トリ-t-ブトキシ・モノ (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ジエトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ジ-n-プロポキシ・ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ジ-i-プロポキシ・ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ジ-n-ブトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ジ-sec-ブトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ジ-t-ブトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノエトキシ・トリス (エチルアセ

ト) ジルコニウム、モノ-n-ブトキシ・トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノ-sec-ブトキシ・トリス (エチルアセトアセテート) ジ

ルコニウム、モノーtertブトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、テトラキス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノ（アセチルアセトナート）トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ビス（アセチルアセトナート）ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、トリス（アセチルアセトナート）モノ（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、等のジルコニウムキレート化合物；

トリス（アセチルアセトナート）アルミニウム、トリス（エチルアセトアセテート）アルミニウム等のアルミニウムキレート化合物；

などを挙げることができる。

触媒の使用量は、一般式（１）で表される化合物および一般式（２）で表される化合物の総量 1 モルに対して通常 0. 0 0 0 1 ～ 1 モル、好ましくは 0. 0 0 1 ～ 0. 1 モルである。

【 0 0 1 6 】

本発明の組成物は上記シロキサン化合物および必要に応じて他の成分を混合することにより製造することができる。

その他の添加剤

本発明で得られる膜形成用組成物には、さらにコロイド状シリカ、コロイド状アルミナ、界面活性剤などの成分を添加してもよい。

コロイド状シリカとは、例えば、高純度の無水ケイ酸を前記親水性有機溶媒に分散した分散液であり、通常、平均粒径が 5 ～ 3 0 m μ 、好ましくは 1 0 ～ 2 0 m μ 、固形分濃度が 1 0 ～ 4 0 重量％程度のものである。このような、コロイド状シリカとしては、例えば、日産化学工業（株）製、メタノールシリカゾルおよびイソプロパノールシリカゾル；触媒化成工業（株）製、オスカルなどが挙げられる。

コロイド状アルミナとしては、日産化学工業（株）製のアルミナゾル 5 2 0、

界面活性剤としては、例えば、ノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両性界面活性剤などが挙げられ、さらには、シリコー

ン系界面活性剤、ポリアルキレンオキシド系界面活性剤、ポリ（メタ）アクリレート系界面活性剤などを挙げることができる。

【 0 0 1 7 】

本発明で使用する塗布組成物の全固形分濃度は、好ましくは、2～30重量%であり、使用目的に応じて適宜調整される。組成物の全固形分濃度が2～30重量%であると、塗膜の膜厚が適当な範囲となり、保存安定性もより優れるものである。

本発明で使用される塗布組成物中の沸点100℃以下のアルコールの含量は、20重量%以下、特に5重量%以下であることが好ましい。沸点100℃以下のアルコールは、化合物（1）および化合物（2）の加水分解および／またはその縮合の際に生じる場合があり、その含量が20重量%以下、好ましくは5重量%以下になるように蒸留などにより除去することが好ましい。

【 0 0 1 8 】

本発明において、塗布組成物が塗布される基板としては、シリコンウエハ、SiO₂ウエハ、SiNウエハなどのが挙げられ、スピコート、浸漬法、ロールコート法、スプレー法などの塗布手段が用いられる。

【 0 0 1 9 】

本発明において塗膜は上記塗布組成物を基板に塗布し、有機溶媒を除去したものであるが、塗膜の膜厚は、通常0.05～3μm、好ましくは0.1～2.5μmである。

本発明では上記のとおり形成した塗膜に電子線を照射する。

本発明において、電子線を照射する場合のエネルギーは0.1～50keV、好ましくは1～30keV、電子線照射量は1～1000μC/cm²、好ましくは10～500μC/cm²である。

また、加速電圧が、0.1～50keVであると電子線が膜を透過して下部の

材料は

に透過する。

さらに、電子線照射量が1～1000μC/cm²であると、塗膜全体を反応させ、かつ塗膜へのダメージも少なくなる。

さらにまた、電子線照射時の基板温度は、通常25～500℃、好ましくは25～450℃である。

本発明の塗膜の電子線照射に先立ち基板を250℃以上500℃以下に熱した状態で本発明のシロキサン成分を予め熱硬化させた後、電子線を照射する事もできる。この方法によると、電子線照射量の不均一性に依存する膜厚ムラを低減することが可能であり有効である。

本発明において、電子線照射は酸素濃度が10,000ppm以下、好ましくは1,000ppmの雰囲気下で行うことが好ましい。

また、本発明において電子照射は不活性ガス雰囲気下で行うこともできる。ここで、使用される不活性ガスとは N_2 、He、Ar、KrおよびXe、好ましくはHeおよびArなどを挙げることができる。電子線照射を不活性ガス雰囲気下で行うことにより膜が酸化されにくくなり、得られるシリカ系膜の低誘電率を維持する事が出来る。

この電子線照射は、減圧雰囲気で行っても良くその減圧度は、通常1000mTorr以下、好ましくは1mTorr~200mTorrの範囲である。

【 0 0 2 0 】

本発明によって得られたシリカ系膜は、炭素含量（原子数）は、５～１７モル％であり、好ましくは９％～１５．５％の範囲にある。また、膜構造内にシリコンカーバイド結合を有するという特徴を有する。

これらの特徴により絶縁性、塗布膜の均一性、誘電率特性、塗膜の耐クラック性、塗膜の硬度に優れる。

また、電子線硬化に要する時間は、該して1分から5分ほどであり、熱硬化の場合に要する15分～2時間に比べて著しく短くてすみ、電子線照射はウエハーの毎葉処理に適しているといえる。

このような理由から、LSI、システムLSI、DRAM、SDRAM、RDR

て、皮膚、胃腸粘膜、眼粘膜、鼻粘膜、口腔粘膜、呼吸器粘膜、生殖器粘膜、尿道粘膜、止血膜などの用途に有用である。

【 0 0 2 1 】

【実施例】

以下、実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明する。

なお、実施例および比較例中の部および%は、特記しない限り、それぞれ重量部および重量%であることを示している。

製造例 1

テトラメトキシシラン 101.3 g (完全加水分解縮合物換算: 40.0 g)、メチルトリメトキシシラン 203.0 g (完全加水分解縮合物換算: 100.0 g)、ジメチルジメトキシシラン 97.3 g (完全加水分解縮合物換算: 60.0 g)、プロピレングリコールモノプロピルエーテル 559.3 g、メチル-n-ペンチルケトン 239.7 g の混合溶液に、マレイン酸 1.0 g を水 157.7 g に溶かした水溶液を室温で 1 時間かけて滴下した。混合物の滴下終了後、さらに 60℃ で 2 時間反応させたのち、減圧下で全溶液量 1000 g となるまで濃縮し、固形分含有量 20% の (A) 成分液を得た。

【0022】

製造例 2

テトラメトキシシラン 152.0 g (完全加水分解縮合物換算: 60.0 g)、メチルトリメトキシシラン 284.1 g (完全加水分解縮合物換算: 140.0 g)、プロピレングリコールモノメチルエーテル 798.8 g の混合溶液に、マレイン酸 1.2 g を水 157.7 g に溶かした水溶液を室温で 1 時間かけて滴下した。混合物の滴下終了後、さらに 60℃ で 2 時間反応させたのち、減圧下で全溶液量 1000 g となるまで濃縮し、固形分含有量 20% の (A) 成分液を得た。

【0023】

製造例 3

25% アンモニア水溶液 5 g、超純水 320 g およびエタノール 600 g の混

60℃ で 3 時間反応させたのち、プロピレングリコールモノプロピルエーテル 200 g を加え、その後、減圧下で全溶液量 140 g となるまで濃縮し、その後、

酢酸の 1 0 % プロピレングリコールモノプロピルエーテル溶液 1 0 g を添加し、固形分含有量 8 . 3 % の組成物溶液を得た。

製造例 4

石英製セパラブルフラスコ中で、メチルトリメトキシシラン 7 7 . 0 4 g とテトラメトキシシラン 2 4 . 0 5 g とテトラキス（アセチルアセトナート）チタン 0 . 4 8 g を、プロピレングリコールモノプロピルエーテル 2 9 0 g に溶解させたのち、スリーワンモーターで攪拌させ、溶液温度を 6 0 °C に安定させた。次に、イオン交換水 8 4 g を 1 時間かけて溶液に添加した。その後、6 0 °C で 2 時間反応させたのち、アセチルアセトン 2 5 g を添加し、さらに 3 0 分間反応させ、反応液を室温まで冷却した。5 0 °C で反応液からメタノールと水を含む溶液を 1 4 9 g エバポレーションで除去し、反応液を得た。

このようにして得られた縮合物等の重量平均分子量は、8 , 9 0 0 であった。

【 0 0 2 4 】

実施例 1

製造例 1 で得られた塗布組成物 1 を 8 インチシリコンウエハ上にスピンコート法により塗布し、膜厚 0 . 7 μ m の塗膜を得た。大気中 8 0 °C で 5 分間、次いで窒素下 2 0 0 °C で 5 分間加熱した。

得られた膜に表 1 に示す条件で電子線を照射した。

さらに、得られた膜を、下記のとおり評価した。結果を表 2 に示す。

【 0 0 2 5 】

1. 誘電率

得られた膜に対して蒸着法によりアルミニウム電極パターンを形成させ誘電率測定用サンプルを作成した。該サンプルを周波数 1 0 0 k H z の周波数で、横河・ヒューレットパッカード（株）製 H P 4 2 8 4 A プレシジョン L C R メータを用いて C V 法により当該塗膜の誘電率を測定した。

MTS 社製超微量高度計 (Nanoindentator XP) にバーコビッチ型圧子を取り付け、シリコンウエハ上に成膜した有機シリカ系膜のコーバースル硬度を求めた。

3. 炭素含量

ラザフォードバック後方散乱法および水素前方コイル散乱法を用いて炭素原子数を求め、全原子数に対する割合（モル％）として示した。

4. シリコンカーバイド結合の有無の確認

赤外線スペクトル法により、Si-C-Siの伸縮振動である 890 cm^{-1} 付近の吸収の有無によりシリコンカーバイド結合を同定した。

【0027】

実施例2～7および参考例1

塗布組成物として表1に示す組成物を使用し、実施例1と同様にして表1に示す膜厚の塗膜を得た。得られた塗膜を大気中 80°C で5分間、次いで窒素下 200°C で5分間加熱した。次いで表1に条件で電子線を照射した。

得られた膜の評価を、実施例1と同様にして行った。結果を表2に示す。

【0028】

実施例8

製造例1で得られた塗布組成物1を8インチシリコンウエハ上にスピンコート法により塗布し、膜厚 $0.8\text{ }\mu\text{m}$ の塗膜を得た。大気中 80°C で5分間、次いで窒素下 200°C で5分間加熱、さらに 400°C で30分硬化させた基板に表1に示す条件にて電子線照射を行った。

得られた膜の評価を、実施例1と同様にして行った。結果を表2に示す。

参考例2

製造例1で得られた塗布組成物1を8インチシリコンウエハ上にスピンコート法により塗布し、膜厚 $0.8\text{ }\mu\text{m}$ の塗膜を得た。大気中 80°C で5分間、次いで窒素下 200°C で5分間加熱、電子線照射装置中に挿入し、5分間 400°C の加熱を行ったのみで、電子線の照射は行わなかった。

得られた膜の評価を、実施例1と同様にして行った。結果を表2に示す。

実施例1と同様にして行った。結果を表2に示す。

【 0 0 2 9 】

【表 1】

実施例	塗布組成物	膜厚 μm	電子線照射条件				
			加速電圧 keV	照射量 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$	雰囲気温度 $^{\circ}\text{C}$	雰囲気圧力 mTorr	雰囲気ガス
実施例 1	1	0.7	5	10	400	10	A r
実施例 2	3	0.7	7	50	400	10	N2
実施例 3	2	1.8	15	75	350	10	H e
実施例 4	2	1.2	5	100	400	100	A r
実施例 5	1	1.2	3	200	350	10	A r
実施例 6	3	0.1	1	75	400	700,000	A r
実施例 7	4	0.4	6	50	400	10	A r
実施例 8	1	0.8	5	100	250	10	A r
参考例 1	3	0.7	3	2000	400	10	A r
参考例 2	1	0.7	電子線照射なし		400	50	N2

【 0 0 3 0 】

【表 2】

	誘電率	硬度 GPa	炭素含量 モル%	シリコン カーバイド
実施例 1	2.65	0.7	15.3	有り
実施例 2	2.18	0.7	11.0	有り
実施例 3	2.75	0.9	12.5	有り
実施例 4	2.78	1.4	12.4	有り
実施例 5	2.75	1.1	14.9	有り
実施例 6	2.22	0.7	11.5	有り
実施例 7	2.55	1.1	15.0	有り
実施例 8	2.68	0.6	15.5	有り
参考例 1	3.41	2.3	9.0	有り
参考例 2	3.11	0.3	10.8	無し

【 0 0 3 1 】

【発明の効果】

本発明によれば、低誘電率でかつ機械的強度に優れる膜を提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 半導体素子などにおける層間絶縁として、適当な均一な厚さを有する塗膜が形成可能で保存安定性に優れ、しかも塗膜の誘電率、機械的強度および耐吸湿性などに優れた膜を得る。

【解決手段】 シロキサン化合物を含む膜に電子線を照射することを特徴とするシリカ系膜の製造方法。

【選択図】 なし

特 2000-023559

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2000-023559
受付番号	50000107302
書類名	特許願
担当官	高瀬 清士 7493
作成日	平成12年 2月 3日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成12年 2月 1日
-------	-------------

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004178]

1. 変更年月日	1997年12月10日
[変更理由]	名称変更
住 所	東京都中央区築地2丁目11番24号
氏 名	ジェイエスアール株式会社